Kritische Studien

über die

quantitative Bestimmung des Glycerins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt am 18. Juli 1890

von

Ernst Suhr

aus Ebstorf.

München 1892.

Druck von R. Oldenbourg.

Kritische Studien

über die

quantitative Bestimmung des Glycerins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt am 18. Juli 1890

von

Ernst Suhr

aus Ebstorf.

München 1892.

Druck von R. Oldenbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0237

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen im Wintersemester 1889 und Sommersemester 1890 ausgeführt, und gestatte ich mir, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Hofrath Professor Dr. **A. Hilger**

für die Bereitwilligkeit und Aneiferung, womit er meine Arbeit förderte, meinen Dank auszusprechen.

Nachdem Pasteur im Jahre 1870 durch seine Untersuchungen über die Gärungserscheinungen das Glycerin als ein normales Product der alkoholischen Gärung erkannt hatte, machte sich auch bald das Bedürfnis nach einer quantitativen Bestimmungsmethode desselben fühlbar zwecks Nachweis der Zusammensetzung gegorener Flüssigkeiten.

Die erste derartige Methode rührt von Pasteur[1]) selbst her und bildet noch heute im Wesentlichen die Grundlage fast aller bekannt gewordenen Bestimmungsweisen des Glycerins; Pasteur's Verfahren bestand in seinen wichtigsten Puncten darin, dass man $^1/_2$ l Flüssigkeit auf ungefähr 20 ccm eindampfte, dieses wiederholt mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol (von ca. 90 Vol.-Proc.) und $1\,^1/_2$ Theil Aether auszog, nach dem Abdestilliren des Alkohol-Aethers den Rückstand unter Wasserzusatz in einer Porzellanschale weiter concentrirte, sodann mit Kalkwasser neutralisirte, abermals einengte und nun dieses Extract mit Alkohol erschöpfte. Der Alkohol wurde abdestillirt und das hinterbleibende Glycerin einige Tage in der Luftleere getrocknet und sodann gewogen.

Zwei Umstände jedoch waren es, welche beim näheren Verfolgen dieser Methode sich hindernd in den Weg stellten: nämlich die Flüchtigkeit des Glycerins und die Schwierigkeit, dasselbe vollständig von den anderen in Lösung befindlichen, das

1) Die Alkoholgärung von M. L. Pasteur; deutsch von Griessmayer. Augsburg 1878

Glycerin begleitenden Stoffen zu trennen; auf den letzten Punct hat schon Pasteur[1]) aufmerksam gemacht, indem er angibt, dass das nach seiner Methode aus vergorener reiner Zuckerlösung abgeschiedene Glycerin stets noch 1 bis 1,5 % Verunreinigungen enthält; auch stellte es sich bald heraus, dass nur bei genauester Einhaltung der verschiedenen Bedingungen einigermaassen brauchbare Resultate zu erhalten waren.

Es wurde daher im April 1884 von der im Kaiserlichen Gesundheitsamte zu Berlin zusammengetretenen Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Weinuntersuchung, eine Methode der Glycerinbestimmung im Wein erlassen, welche von der Pasteur'schen Methode ausgehend, die Vorschläge von E. Reichardt benützend, namentlich von Neubauer und Borgmann ausgebildet war und wie folgt lautet[2]): »100 ccm Wein werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 ccm gebracht, etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt und bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 ccm Weingeist von 96 Vol.-Proc., kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50—150 ccm ausreichen, so dass das Gesammtfiltrat 100—200 ccm beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols ist nicht ausgeschlossen.) Der Rückstand wird mit 16 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefäss mit 15 ccm Aether vermischt, bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene event. filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschrank trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen«.

1) Die Alkoholgärung von M. L. Pasteur.
2) Deutscher Reichsanzeiger 1884. Nr. 152. 27. Juni.

Verbesserungen, Kritik dieser Methode, bieten die Arbeiten von Nessler und Barth[1]), Medicus[2]), Amthor[3]), Bensemann[4]), M. Barth[5]), Samelson[6]), Claussnitzer[7]), »Vereinbarung analytischer Chemiker in Bayern«[8]), Kayser[9]) u. A.

Lenz[10]) hat die Oxydationsfähigkeit des Kaliumpermanganats auf Glycerinlösungen, sowohl in saurer wie in alkalischer Flüssigkeit studirt, um auf titrimetrischem Wege eine Bestimmung des Glycerins zu ermöglichen; während die Methode im ersteren Falle vollständig im Stiche liess, wurden in sehr concentrirter alkalischer Flüssigkeit zwar annähernde aber doch für eine quantitative Methode nicht genügend genaue Resultate erhalten.

Fox[11]) machte die Beobachtung, dass unter gewissen Bedingungen die Zersetzung des Glycerins durch Kaliumpermanganat in Kohlensäure und Oxalsäure quantitativ vor sich geht; diese Thatsache wurde von Benedict und Zsigmondy[12]) bestätigt und zu einer Bestimmungsmethode des Glycerins ausgebildet, welche bei der Untersuchung von Fetten etc. mit Erfolg benützt wird, für gegohrene Getränke allerdings noch keine Anwendung gefunden hat.

Fox und Wanklyn[13]) veröffentlichten einige Zeit später ein dem Benedikt-Zsigmondy'schen völlig gleiches Verfahren; nach beiden wird die durch Oxydation gebildete Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes abgeschieden und sodann entweder mit Chamaeleon titrirt oder als Calciumcarbonat gewogen.

1) Zeitschrift für analyt. Chem. XXII. 170.
2) Repertor. analyt. Chem. 1886. 6.
3) Dasselbe. 1886. 12.
4) Dasselbe. 1886. 19.
5) Pharm. Centralhalle 1884. 25 und 1886. 27.
6) Chemiker-Zeitung 1886. 62.
7) Zeitschrift für analyt. Chem. XX. 58.
8) Repert. anal. Chem. 1883. 196.
9) Zeitschrift für analyt. Chem. XXIII. 312.
10) Zeitschrift für analyt. Chem. XXIV. 39.
11) Chemiker-Zeitung. 1885. 9.
12) Dasselbe.
13) Chemical News. 53. 15.

Legler[1]) bestimmte die durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aus dem Glycerin entwickelte Kohlensäure im Will'schen Kohlensäureapparat, während Hehner[2]) ein Verfahren veröffentlichte, nach welchem ein Rückschluss auf das zu bestimmende Glycerin durch auf titrimetrischem Wege festgestelltes zur Oxydation zu Kohlensäure und Oxalsäure erforderliches Kaliumdichromat gewonnen werden soll.

Planchon[3]) bediente sich wieder des Kaliumpermanganats in schwefelsaurer Lösung und fand, dass das Glycerin unter geeigneten Bedingungen quantitativ in Kohlensäure und Wasser nach der Formel

$$C_3H_5(OH)_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$$

zerlegt wurde.

Erfahrungen über das Planchon'sche Verfahren liegen nur seit kurzer Zeit von Grünwald[4]) vor, der besonders hinsichtlich des Apparates, worüber Planchon nur dürftige Mittheilungen macht, die Methode vervollkommnet hat.

Auf einer Beobachtung Baumann's[5]), dass das Glycerin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein festes, in Wasser unlösliches Estergemenge bildet, basirend, ist von Diez[6]) eine quantitative Bestimmung des Glycerins begründet worden, für welche ausser der schnelleren und leichteren Ausführung, sowie auch der geringeren Gefahr von Verlusten, da man mit nur kleinen Flüssigkeitsmengen operirt, namentlich der Vortheil von Diez in Anspruch genommen wird, dass die Beimengung von Salzen, stickstoffhaltigen und anderen Verunreinigungen durch den Gang der Methode ausgeschlossen ist.

In jüngster Zeit nun hat v. Toerring[7]) die Flüchtigkeit des Glycerins dazu benutzt, dasselbe von anderen, nicht flüchtigen,

1) Repert. anal. Chem. 1886. VI. 632.
2) Chemiker-Zeitung 1889. Nr. 14. S. 213.
3) Comptes rend. 107. p 246.
4) Inaug. Dissert. Berlin 1889.
5) Berl. Berichte 1886. XIX 3218.
6) Zeitschrift für physiolog. Chem. 1887. 11.
7) Landwirthschaftl. Versuchsstation 1889. Heft I und Zeitschrift für angew. Chem. 1889. 13.

die Schwierigkeit der Abscheidung des Glycerins vermehrenden Stoffen, durch Destillation im luftverdünnten Raume unter geeigneten Bedingungen zu trennen, um auf solche Weise eine reine Glycerinlösung zu erzielen, die sodann am zweckmässigsten nach Diez' Methode weiter behandelt, gute Resultate geben soll.

Während, wie schon erwähnt, über die von der Reichscommission erlassene Bestimmungsmethode, die sog. Reichsmethode, mannigfache Kritiken und Beobachtungen in der Literatur zu finden sind, liegen über die von Planchon angegebene Oxydationsmethode nur spärliche, über die von Diez und von v. Toerring befolgten Verfahren ebenfalls wenige resp. gar keine Erfahrungen vor; es erschien daher angezeigt, die letzteren Methoden als die wichtigeren unter den in neuerer Zeit in Vorschlag gebrachten, auf ihren Werth zu prüfen und veranlasste mich mein hochverehrter Lehrer, Herr Hofrath Professor Dr. Hilger, diese drei Methoden namentlich gegenüber der von der Weincommission festgesetzten Reichsmethode einer experimentellen Kritik zu unterwerfen.

Methode von Diez.

Diez[1]) hat durch seine Versuche über die Abscheidung des Glycerins als Glycerinbenzoat zunächst festgestellt, unter welchen Bedingungen die Reaction zwischen Glycerin, Benzoylchlorid und Natronlauge beim Zusammenschütteln derselben verläuft und gefunden, dass bis zu einem Gehalt von 10% Glycerin im Wesentlichen Di- und Tribenzoat gebildet wird, selbst wenn das Glycerin in verhältnismässig grossem Ueberschuss anwesend ist, ferner, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses Benzoylchlorid das erhaltene Estergemenge aus fast reinem Tribenzoat besteht. Immerhin bleiben noch Spuren Glycerin in der Flüssigkeit zurück; indessen fällt diese Thatsache der constanten Ausbeute an Ester gegenüber wenig in's Gewicht, so dass Diez eine darauf bezügliche Methode begründen konnte.

1) Zeitschrift für physiol. Chem. 1887. 11.

Nach Diez werden 0,1 Glycerin in 10 ccm resp. 20 ccm Wasser gelöst, in einen Kolben mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm Natronlauge von 10% versetzt und damit 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und im Filter bei 100° zwei bis drei Stunden lang getrocknet.

Aus einer Reihe in dieser Weise ausgeführter Bestimmungen berechnet Diez für je 0,1 Glycerin 0,385 Estergemenge. Wurde das alkalische Filtrat noch ein zweites Mal in analoger Weise mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, so resultirten etwas höhere Zahlen, nämlich 0,395 Estergemenge im Mittel; es war in diesem Falle sodann keine Spur Glycerin im Filtrate mehr nachweisbar. Dass das erhaltene Estergemenge vorzugsweise aus Tribenzoat besteht, beweist Diez, ausser durch die Elementaranalyse, aus einem Vergleich zwischen der theoretischen und der erhaltenen Ausbeute; zum Beispiel entsteht theoretisch aus 0,1 Glycerin = 0,439 Tribenzoat oder 0,326 Dibenzoat, während thatsächliche Ausbeute erhalten worden ist 0,395 Ester.

Die Reaction verläuft ferner nicht mehr quantitativ, sobald die Glycerinlösung mehr als 2% Glycerin enthält.

Zu den folgenden Versuchen, die mit wässrigen Glycerinlösungen nach der Methode von Diez angestellt wurden, diente ein ca. 90% Glycerin vom spec. Gewicht 1,265 bei 15,5%, je 10 ccm einer 0,17012 Glycerin enthaltenden, wässrigen Lösung nach Diez behandelt, ergaben z. B. folgende Resultate:

1.	0,524 Estergemenge	4.	0,520 Estergemenge
2.	0,560 „ „	5.	0,552 „ „
3.	0,532 „ „	6.	0,592 „ „

Wie man aus diesen Analysen sieht, stimmen die erhaltenen Zahlen unter sich nicht genügend überein; der Grund hiefür konnte einmal an einem mangelhaften Auswaschen des Estergemenges vom überschüssigen Benzoylchlorid liegen, da dieses oftmals sehr hartnäckig vom Ester zurückgehalten wird; andererseits war jedoch auch eine Unbeständigkeit des Esters selbst bei

der vorgeschriebenen Temperatur von 100° denkbar; obwohl Diez angibt, dass beim Trocknen des Esters auf dem Filter bei 100° keine Veränderung desselben eintritt. Den ersteren Fall anlangend, so schreibt Diez vor, den Ester, falls er nicht pulverige Beschaffenheit besitzt, sondern harte, zusammengeballte Massen bildet; wie dieses in der Regel bei meinen Versuchen der Fall war, in der alkalischen Flüssigkeit vor dem Filtriren zu zerreiben; indessen birgt dieses Verfahren immerhin Verluste an Material in sich, da oftmals das Estergemenge, wie schon erwähnt, nicht feste, sondern harzartige, wegen des eingeschlossenen Benzoylchlorids auch wohl gar schmierige Partikelchen bildende Massen vorstellt, die sich beim Bearbeiten in der Reibschale nur unschwer von der Schalenwandung entfernen lassen und daher kaum ohne Verluste aufs Filter gebracht werden können. Es wurde aus diesem Grunde der Ester auf dem gewogenen Filter mit Wasser von ca. 80° und wenig verdünnter Kalilauge behandelt und zwar so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid gänzlich beseitigt und das ablaufende Waschwasser neutral reagirte; dabei schmolz der Ester und gab das event. eingeschlossene Benzoylchlorid frei, welches jetzt von Alkali und heissem Wasser leichter angegriffen werden konnte. Um das Verhalten des Esters beim Trocknen bei 100° kennen zu lernen, war es nöthig, eine grössere Menge desselben unter den nach Diez angegebenen Verhältnissen darzustellen.

Es wurde zu dem Zwecke eine Mischung von 1,2 Glycerin in 100 ccm gelöst mit 50 ccm Benzoylchlorid und 350 ccm Natronlauge von 10% in einem geräumigen Kolben zusammengeschüttelt; die Flüssigkeit erhitzte sich sehr und musste daher mit Eis gekühlt werden; nach ca. 15 Minuten andauerndem Schütteln war das Estergemenge fest geworden, welches nach Befreiung vom überschüssigen Benzoylchlorid gewaschen und auf einem Thonteller vom grössten Theil der Feuchtigkeit befreit, noch mehrere Tage über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde. Ein Theil des so erhaltenen, eine weisse Krystallmasse bildenden Esters wurde aus absolutem Aether umkrystallisirt und die erhaltenen, rein weissen Krystallnadeln ebenfalls einige Tage

im Exsiccator getrocknet. Ein drittes Product zu diesem Versuche wurde aus den Rückständen der anfangs ausgeführten Analysen abgeschieden, indem die Filter, welche das zu diesen Versuchen abgeschiedene Estergemenge enthielten, mit Petroläther behandelt wurden und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels gleichfalls eine weisse Krystallmasse ergaben; diese wurde nochmals aus absolutem Aether umkrystallisirt. Die auf solche Art gewonnenen drei Producte wurden nun bei 100° und 95° mehrere Stunden ausgetrocknet, um festzustellen, ob eine Gewichtsconstanz eintritt, bezw. durch das Trocknen des Tribenzoats überhaupt zuverlässige Zahlen für die Glycerinmengen erhalten werden konnten. Die hier sich zeigenden Thatsachen bewiesen, dass bei dem Trocknen eine regelmässig von Stunde zu Stunde abnehmende Zersetzung eintritt, es demnach unmöglich ist, eine bestimmte Temperatur, noch weniger eine bestimmte Zeitdauer für das Trocknen festzustellen.

Es musste daher versucht werden, den Ester mittelst Kalilauge zu verseifen und aus dem Kaliverbrauche die Glycerinmengen festzustellen.

Gegen wässrige Alkalien verhält sich der Ester, wie schon bekannt, völlig beständig; selbst beim Kochen damit war keine Veränderung bemerkbar, wenigstens in chemischer Beziehung; es wurden daher zunächst alkoholische Lösungen des in grösserer Menge, wie vorhin erwähnt, dargestellten Esters, mit $^1/_2$ Normal-Kalilauge versetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade einige Zeit gekocht, erkalten gelassen und sodann der Ueberschuss an Aetzkali mit $^1/_2$ Norm.-Salzsäure zurücktitrirt. Unter den verschiedensten Bedingungen wie Art und Concentration der Flüssigkeit, sowie Art und Zeit des Erhitzens angestellte Versuche, liessen jedoch auf diesem Wege keine befriedigende Uebereinstimmung der Resultate erwarten; es wurde von nun an der Ester mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge versetzt und unter verschiedenen Bedingungen die Verseifung damit vorgenommen, wie folgende Versuche zeigen mögen.

1. 0,04 abgewogener Ester wurden mit 10 ccm einer $^1/_2$ Normal-KOH (von der 10 ccm entsprechen 3,2 ccm normal HCl; also 1 ccm KOH enthielt demnach 0,0179 KOH) versetzt und die Flüssig-

keit ca. 5 Minuten lang auf dem Wasserbade im schwachen Sieden erhalten; nach dem Erkalten wurden einige Tropfen Phenolphtaleinlösung zugefügt und das überschüssige KOH mit norm. HCl zurückgemessen. Es wurden zurücktitrirt 2,9 ccm norm. HCl, entsprechend 9,06 ccm ½ Normal KOH. Also war der Verbrauch an Kaliumhydroxyd = 10—9,06 = 0,94 ccm = 0,01692 KOH, während theoretisch für die Verseifung von 0,04 Tribenzoat erforderlich sind 0,0166 KOH.

2. 0,105 Ester mit 20 ccm ½ Normal-KOH wie bei 1. verseift; es wurden zurückgemessen 5,7 ccm Normal-HCl; diese entsprechen 17,80 ccm ½ Normal-KOH, so dass sich der Verbrauch in diesem Falle auf 0,03938 KOH stellte, während theoretisch 0,04357 KOH erfordert werden.

3. 0,096 Ester mit 10 ccm ½ Normal-KOH versetzt; aber dieses Mal auf dem Wasserbade ca. 10 Minuten in gelindem Kochen erhalten; zurücktitrirt wurden 2,5 ccm Normal-HCl entsprechend 7,8 ccm ½ Normal-KOH, also wurden verbraucht 2,2 ccm ½ Norm.-KOH; diese enthielten 0,03938 KOH, während theoretisch nöthig sind 0,03984 KOH. 4. 0,066 Ester mit 20 ccm ½ Norm.-KOH versetzt und ca. 20 Minuten erhitzt wie oben, ergaben einen Verbrauch an Kaliumhydroxyd von 0,022375, während theoretisch erfordert werden 0,02739 KOH. Man sieht aus diesen Verseifungsversuchen, dass sich ein mässiger Ueberschuss an Aetzkali zur Verseifung am besten eignet, während bei grossem Ueberschuss, wie bei Versuch 2 und 4, ungünstigere Resultate erhalten werden; ferner, dass wie Diez dargelegt hat, nach seiner Methode im Wesentlichen das Tribenzoat gebildet wird, geht aus der guten Uebereinstimmung im thatsächlichen und theoretischen Kaliverbrauch hervor.

Folgende Versuche zeigen die Brauchbarkeit dieses Verfahrens, wobei zur Zersetzung des Glycerintribenzoates alkoholische ½ Norm.-Kalilauge 4. sowie ½ Norm.-Salzsäure benutzt wurde. Das Auswaschen des Tribenzoates muss mit der grössten Sorgfalt geschehen.

Zu diesen Versuchen wurde ein chemisch reines, krystallisirtes Glycerin verwendet, welches durch stetes Aufbewahren

unter dem Exsiccator absolut wasserfrei gehalten wurde. Je 10 ccm einer wässrigen Lösung, enthaltend 0,1205 Glycerin, wurden in einem Erlenmeyer-Kolben nach Diez mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10% Natronlauge unter guter Kühlung so lange geschüttelt, bis der Ester fest geworden war und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, dann der Ester auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und nach Abtrocknung des Filters, letzteres sammt Inhalt in den trocknen Kolben zurückgegeben, mit 20 ccm ½ Norm.-alkohol. Kalilauge übergossen und 10 Minuten auf dem Wasserbade im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten des Kolbens wurde das überschüssige Kaliumhydroxyd mit ½ Norm.-Salzsäure zugemessen.

Es wurden zurücktitrirt:

1. 6,90 ccm ½ Normal-HCl; 2. 6,95 ccm; 3. 6,95 ccm; 4. 6,80 ccm; im Mittel also 6,90 ccm ½ Normal-HCl. Diese 6,9 ccm ½ Normal-HCl entsprachen 9,54 ½ Normal-KOH; da 10 ccm ½ Normal-KOH gleich 7,2 ccm ½ Normal-HCl waren, 1 ccm KOH somit 0,0201 Aetzkali enthielt. Der Verbrauch an Aetzkali war in diesem Falle gleich $10{,}46 \times 0{,}0201 = 0{,}210$ KOH.

Den Gewichtsverhältnissen gemäss verläuft die Esterbildung derart, dass aus 1 Molekül Glycerin = 92, 1 Molekül Tribenzoat = 404 entsteht; letzteres benöthigt zur Zersetzung 3 Moleküle Kaliumhydroxyd = 168, also entsprechen auch 3 Moleküle KOH = 168, 1 Molekül Glycerin = 92 oder 0,541 KOH = 0,1 Glycerin. Im obigen Falle würden daher die verbrauchten 0,210 KOH einem Glyceringehalt der Lösung von 0,1136 Glycerin in 10 ccm entsprechen.

Ein Vergleich zwischen der Methode des Trocknens und Wägens nach Diez und der oben geschilderten Verseifung und Titration des Esters, angestellt mit wässrigen Lösungen des reinen Glycerins, ergab die in der Tab. S. 13 verzeichneten Resultate.

Die daselbst aufgeführten Zahlen beweisen, dass durch die Verseifung gleichmässigere und auch günstigere Resultate, als dieses bei der Trocknung und Wägung möglich, erhalten

werden, so dass dieselbe im Interesse der schnelleren und leichteren Ausführung bei der Glycerinbestimmung nach Diez' Methode Vortheile bietet.

Angewandte Menge in 10 ccm Wasser	Nach Diez		Durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge	
	Gewogener Ester	Entsprech. Glycerin	Verbraucht KOH	Entsprech. Glycerin
0,100	0,365	0,0948	0,210	0,113
0,100	0,380	0,0987	0,180	0,0973
0,150	0,550	0,142	0,268	0,145
0,150	0,520	0,136	0,262	0,142
0,200	0,740	0,190	0,365	0,198
0,200	0,720	0,185	0,360	0,195
0,250	0,808	0,210	0,430	0,233
0,250	0,752	0,198	0,375	0,203

Ueber die Concentration der in Anwendung kommenden Glycerinlösungen sagt Diez, dass dieselbe nicht mehr als 2% betragen dürfe, anderenfalls würden zu niedrige Zahlen erhalten; wie aus der vorliegenden Tabelle ersehen werden kann, findet diese Thatsache ihre Bestätigung; wendet man hingegen einen entsprechend grösseren Zusatz von Benzoylchlorid und Natronlauge an, so erhält man natürlich, wie folgender Versuch zeigt, richtige Resultate; es ergibt sich hieraus, dass die Esterbildung nur bei grossem Ueberschuss an Benzoylchlorid quantitativ verläuft, 0,342 Glycerin in 10 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm Benzoylchlorid und 70 ccm Natronlauge von 10% behandelt, ergab eine Ester, der zur Verseifung 0,635 KOH erforderte, entsprechend 0,338 Glycerin. Die Zeit, welche die Esterbildung in Anspruch nimmt, ist bei den verschieden concentrirten Glycerinlösungen eine ungefähr gleiche, in der Regel 10 Minuten dauernde; doch ist es rathsam, den festgewordenen Ester, wenn möglich, noch mehrere Stunden in der alkalischen Flüssigkeit zu belassen, um dadurch etwa noch unangegriffenes Benzoylchlorid zur Zersetzung gelangen zu lassen; auch empfiehlt es sich, während des Schüttelns den Kolben möglichst ohne Unterbrechung zu kühlen.

Bestimmung des Glycerins nach von Toerring.

Bei der Anwendung der Methode von Diez zur Glycerinbestimmung in gegorenen Getränken war es nothwendig, das Glycerin von den dasselbe begleitenden Stoffen, wie namentlich Kohlehydraten zu trennen, denn diese geben, wie Baumann[1]) nachgewiesen hat, beim Schütteln mit Benzoylchlorid ebenfalls in Wasser und Alkalien unlösliche Estergemenge. Diese Isolirung geschieht nach Diez[2]) durch ein der Reichsmethode zu Grunde liegendes Extractionsverfahren und besitzt demnach auch die schon erwähnten Schattenseiten uud Mängel dieser Methode.

von Toerring[3]) nun war es, der in einer den Glyceringehalt der Branntweinschlempe behandelnden, preisgekrönten Arbeit, den Weg angab, durch Destillation der glycerinhaltigen mit Kohlehydraten u. s. w. verunreinigten Flüssigkeit, eine von diesen Stoffen völlig freie, reine Glycerinlösung zu erzielen, welche nun am geeignetsten nach der Methode von Diez weiter behandelt, befriedigende Resultate ergeben soll.

Die Flüchtigkeit des Glycerins ist schon früher von Reynaud[4]) dazu benutzt worden, um in dem nach der Reichsmethode abgeschiedenen Glycerin die Verunreinigungen zu bestimmen.

Wie Skalweit[5]) gefunden hat, kann man eine Glycerinlösung ohne Verluste auf dem Sandbade bis zu 50 % Wasser concentriren, auch Hehner[6]) hat wässerige Glycerinlösungen mit wenigstens 50 % Wasser im bedeckten Bechergläse längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dabei Verluste an Glycerin nachweisen zu können.

Der Siedepunkt des wasserfreien Glycerins wird nach Mendelejeff[7]) bei 290°, nach Oppenheim und Salzemann[8])

1) Berl. Berichte XIX. 2219.
2) Zeitschr. für physiol. Chem 1870. 11.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstation. 1889. I.
4) Berl. Berichte 1880. 1370.
5) Repert der anal. Chem. 1886. 183.
6) Zeitschr. für anal. Chem. XXVII. 523
7) Annalen der Chem. und Pharm. 114 S. 165.
8) Berl. Berichte 1874. 1623.

bei 290,4° angegeben; dass im luftverdünnten Raume das Glycerin unzersetzt überdestillirt, hat Bolas [1]) constatirt und zwar bei 50 mm Quecksilberdruck bei 210°, bei 12,5 mm Druck bei 179,5°. Für wässrige Glycerinlösungen gibt Gerlach [2]) einige Siedepunkte an; nämlich für ein Glycerin mit 2 % Wasser 208°; mit 5 % Wasser 164° und mit 10 % Wasser 138°.

Aus diesen Angaben folgerte v. Toerring, dass sich das Glycerin in dem von einer entsprechenden Wasserluftpumpe hergestellten, luftverdünnten Raum bei 180° völlig quantitativ verflüchtigen lassen müsse und benützt dazu einen Apparat, dessen Einzelnheiten unter Hinweis auf die oben erwähnte Arbeit hier nicht näher geschildert werden sollen.

Die folgenden Versuche nach Toerring's Methode wurden mit einigen Abänderungen des Apparates ausgeführt. Statt des Luftbades aus Eisenblech diente ein die Retorte bequem umschliessender kupferner Mantel mit seitlicher Schieberöffnung für den Retortenhals und durchbohrtem Deckel für ein Thermometer. Dieses kupferne Gefäss war im Innern mit Asbest ausgefüttert, um ein weniger leichtes Zerspringen der Retorte zu vermeiden und konnte wegen seiner geringen Dimension sehr schnell auf die erforderlichen Temperaturen gebracht werden; die Einschaltung des Manometers unterblieb in den späteren Versuchen, da stets mit derselben Wasserluftpumpe gearbeitet wurde und diese bis auf 12,5 mm Quecksilberdruck sehr gut evacuirte: statt dessen wurde zwischen Vorlage und Saugpumpe eine leere Sicherheitsflasche angebracht, um ein event. Eindringen von Wasser in den Apparat zu verhindern.

Unthunlich erschien jedoch die mit einem Kork verschlossene Tubulusöffnung, da der Kork fast nach jedem Versuche verkohlt war und somit nur einen mangelhaften Verschluss der Retorte darbieten konnte; bei Anwendung schwer schmelzbarer Retorten ohne Tubulus wurde dieser Uebelstand leicht vermieden; das Lösen des Verschlusses zwischen Retorte und Kühler und das Hereinbringen des Spülwassers in die abgekühlte Retorte war

1) Chem. Centralblatt 1871. S. 242, 290 u. 664.
2) Zeitschr. für anal. Chem. XXIV. 110.

mindestens ebenso einfach und weniger zeitraubend, dabei keine Verluste bedingend, als die umständliche Manipulation nach v. Toerring's Angaben; so dass bei allen Versuchen nur in dieser Weise verfahren wurde.

Eine Anzahl wässeriger Glycerinlösungen von verschiedenem Procentgehalt an Glycerin wurde unter diesen Bedingungen der Destillation nach v. Toerring unterworfen, das Destillat mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt und aus dem Ester das Glycerin durch Verseifung mit Kalilauge berechnet.

Angewandte Menge Reinglycerin in 10 ccm	Verbrauchtes KOH	Entsprechendes Glycerin
0,100	0,167	0,0908
0,100	0,181	0,0984
0,100	0,181	0,0984
0,150	0,264	0,143
0,150	0,262	0,142
0,217	0,396	0,211
0,250	0,410	0,222
0,250	0,408	0,221
0,250	0,379	0,205

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, werden durch die Destillation im luftverdünnten Raume und nachherige Abscheidung des Glycerins als Ester in der beschriebenen Modification gute Resultate erhalten; das angewandte Glycerin wird vollständig durch die Destillation wieder gewonnen; die mit den mehr als 2% Glycerin haltigen Lösungen ausgeführten Versuche bewiesen die schon erwähnte, von Diez angegebene Thatsache, dass ein ganz bedeutender Ueberschuss an Benzoylchlorid zur quantitativen Esterbildung nötig ist.

Methode von Planchon.

Der Wortlaut des Verfahrens, welches Planchon zur Oxydation des Glycerins zu Kohlensäure zwecks quantitativer Bestimmung des ersteren einschlug, ist bereits in der Einleitung dieser Arbeit wiedergegeben worden. Mit Recht vermisste Grünwald die genügenden Angaben in demselben über die Ein-

richtung des Apparates, zwecks Wiederholung der Versuche Planchon's; so dass er sich veranlasst sah, selbst einen passenden Apparat zusammenzustellen.

Nachdem sich zunächst die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure sowie diejenige von mit concentrirter Schwefelsäure getränkter Bimssteinstückchen zur Absorption des bei der Oxydation sich in reichlicher Menge entwickelnden Wasserdampfes als unbrauchbar erwiesen hatte, wandte Grünwald zu diesem Zwecke einen mit Chlorcalciumstücken gefüllten grösseren Behälter an. Grünwald sagt über den von ihm benutzten Apparat: »Ein System von zwei U-förmigen Röhren, welche den Natronkalkapparat bildeten, wurde gewogen, an eine Chlorcalciumröhre angefügt, die sich mit einem mit Chlorcalciumstücken (bis oben) gefüllten Thurm in fester Verbindung befand und am Ende noch mit einem grösseren Natronkalkrohr verbunden. Von der zu bestimmenden, wässrigen Glycerinlösung wurden nunmehr 100 ccm, in welchen .0,3 — 1,5 Reinglycerin enthalten waren, in einen Rundkolben eingebracht, etwas mehr als das achtfache Gewicht feingepulverten Kaliumpermanganats (nach der Formel $3\,C_3H_5(OH)_3 + 14\,KMnO_4 + 7\,H_2SO_4 = 9\,CO_2 + 19\,H_2O + 7\,K_2SO_4 + 14\,MnO_2$ berechnet) aus einem Cylinderchen hinzugeschüttet und 100 ccm Wasser zugesetzt, in welchem 15 bis 30 ccm concentrierte Schwefelsäure aufgelöst waren. Der Kolben wurde sodann schnell an einem Stativ in schräger Lage befestigt, ein Gummistopfen fest eingesetzt und die durch die Bohrung desselben gehende Glasröhre mittels Kautschukrohres luftdicht an den Thurm angefügt, dessen Hahn sodann offen gestellt wurde. Nachdem noch ein Drahtnetz unter den Kolben gelegt war, konnte die Bestimmung in gewünschter Weise von statten gehen.«

Grünwald bemerkt nun, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 5 Minuten noch keine Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Glycerin bemerkbar mache; erst bei ca. 40° soll die Kohlensäureentwickelung vor sich gehen, welche zum Schluss nothwendig durch Erhitzen der Entwickelungsflüssigkeit zum Sieden zu Ende gebracht werden muss. Den Natronkalk hält er jedoch schon nach einigen Versuchen, die stets zu niedrige

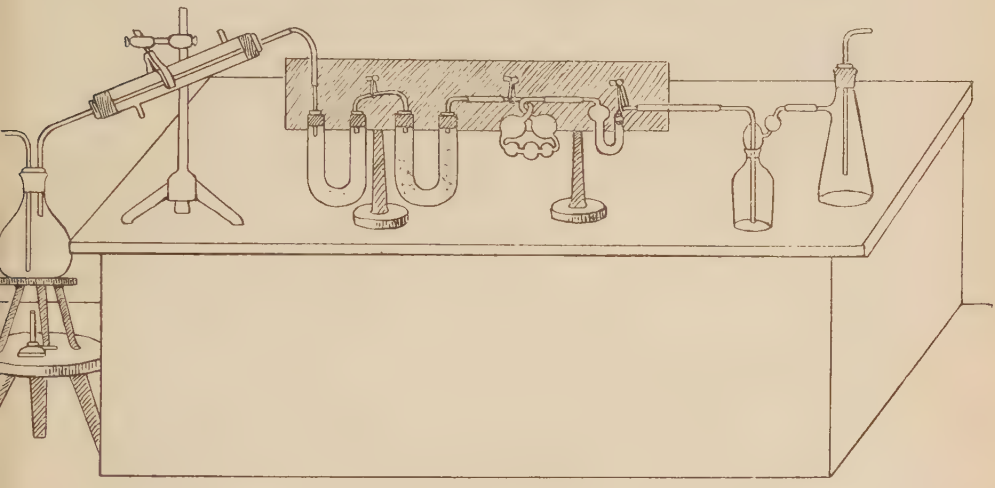
Resultate ergaben, ungeeignet zur völligen Absorption der Kohlensäure, indem er annimmt, dass sich die einzelnen Natronkalkpartikelchen bald mit einer Schicht von kohlensaurem Salz umgeben und alsdann der Kohlensäure gegenüber intact bleiben; mit besserem Erfolg benützt er dagegen den Liebig'schen Kaliapparat; dieser wurde mit einer ca. 30proc. Kalilauge beschickt und noch mit einem kleinen mit Aetzkalistückchen gefüllten U-Rohr verbunden; letzteres sollte Spuren von Feuchtigkeit und Kohlensäure, die dem Kaliapparat event. entweichen würden, aufnehmen.

Ich wiederholte die Versuche mit einem nach Grünwald's Angaben zusammengestellten Apparat mit der Vorsichtsmaassregel, den Entwickelungskolben erst mit ganz kleiner, nach und nach grösserer und schliesslich 5 Minuten im Sieden erhaltender Flamme erhitzend; die Chlorcalciumapparate waren durch längeres Hindurchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes, der zur Austreibung der letzteren zum Schluss durch einen getrockneten von Kohlensäure befreiten Luftstrom ersetzt war, derartig vorbereitet, dass kein Verlust an Kohlensäure in diesen eintreten konnte.

Es zeigte sich nun schon nach den ersten Versuchen der Chlorcalcium-Thurm als vollkommen ungeeignet, um den in reichlicher Menge auftretenden Wasserdampf zurückhalten zu können; das Chlorcalcium hätte fast nach jedem einzelnen Versuche erneuert werden müssen, abgesehen davon, dass der Wasserdampf auch in die Absorptionsgefässe gelangen musste; ein Versuch mit einem äusserst langhalsigen Kolben als Entwickelungsgefäss hob den Uebelstand keineswegs. Aus diesem Grunde wurde der Chlorcalcium-Thurm überhaupt aus dem Apparat entfernt und statt dessen ein Liebig'scher Kühler eingeschaltet.

Das eine Rohrstück desselben führte durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen in den Hals des Entwickelungskolbens, durch die andere Bohrung führte ein bis auf den Boden des Entwickelungsgefässes reichendes Glasrohr, welches nach aussen mit einem Trockenapparat aus Aetzkali, Natronkalk und

Chlorcalcium-Behältern bestehend, in Verbindung stand, um mit Hilfe desselben während des Oxydationsprocesses einen kohlensäurefreien Luftstrom durch den ganzen Apparat ziehen zu können. Das entgegengesetzte Rohrstück des Kühlers wurde verbunden mit einer grösseren **U**-Röhre, auf deren Grund sich einige Stückchen Chlorcalcium befanden, damit bei etwaigem Feuchtwerden desselben kein Zusammenballen der Stückchen



und dadurch bedingtes Verstopfen des ganzen Apparates eintreten konnte; an die erste **U**-Röhre schloss sich eine zweite, etwas grössere, welche zu einer Hälfte mit kleinen Chlorcalciumstücken, zum anderen mit Bimssteinstückchen, die mit Kupfersulfatlösung getränkt und dann zum Weisswerden geglüht waren, gefüllt war. Als Absorptionsgefäss folgte sodann der Liebig'sche Kaliapparat mit einem kleinen **U**-Röhrchen, welches mit Aetzkalistückchen gefüllt war. Um die äussere Kohlensäure fern zu halten, wurde an die letztere eine mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflasche angefügt; diese stand sodann mit der Wassersaugpumpe in Verbindung. Zwischen Waschflasche und Saugpumpe wurde schliesslich noch eine Sicherheitsflasche eingeschaltet, um ein eventuelles Eindringen von Wasser in den Apparat zu verhindern. Obige Skizze veranschaulicht das eben geschilderte.

Die Flüssigkeit im Kolben wurde sodann mit kleiner, nach und nach verstärkter Flamme erhitzt und auf solche Weise eine gleichmässige Gasentwickelung erreicht; nachdem die Entwickelungsflüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten war und die durch den Kaliapparat hindurchgehenden Gasblasen spärlicher geworden waren, stellte ich die Verbindung des Apparates mit der Saugpumpe her, öffnete die Verschlüsse des Trockenapparates und liess einen langsamen, von Kohlensäure im Trockenapparat befreiten Luftstrom durch den Apparat ziehen, um dadurch die Kohlensäure, welche von der Flüssigkeit eventuell absorbirt war, in den Kaliapparat zu bekommen.

Nachstehend gebe ich die mit reinen, wässrigen Glycerinlösungen nach dem Verfahren von Planchon in der erwähnten Modification erzielten Resultate; das Glycerin wird unter den obwaltenden Bedingungen völlig quantitativ, der Gleichung gemäss

$$C_3H_5(OH)_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$$

zerlegt; es entsprechen somit 92 Theile Glycerin = 132 Theilen Kohlensäure.

Angewandte Menge Reinglycerin in 100 ccm Wasser	Gefundene Kohlensäure	Entsprech. Glycerin	Differenz %
0,4167	0,5880	0,4098	— 1,6
0,5544	0,7810	0,5433	— 1,8
0,5544	0,7895	0,5502	— 0,75
0,5544	0,8000	0,5575	+ 0,5
0,8334	1,1750	0,8190	— 1,72
0,8334	1,1890	0,8290	— 0,52

Die erhaltenen Zahlen beweisen, dass die Methode in der beschriebenen Modification völlig befriedigende Resultate gibt. Wegen ihrer Einfachheit und schnellen Ausführung, da bei einmal aufgestelltem Apparat ein Versuch höchstens eine Stunde Zeit erfordert, verdient dieses Verfahren überall da den Vorzug, wo man den Glyceringehalt wässriger Lösungen, Handelsglycerin etc. zu bestimmen hat; natürlich dürfen keine Substanzen zugegegen sein, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gleichfalls Kohlensäure ergeben.

Bei Anwendung der Methode für gegorene Getränke muss daher, wie später gezeigt werden soll, die Destillation nach v. Toerring vorangehen.

Die sog. Reichsmethode der Glycerinbestimmung.

Sollen nun die bisher geschilderten Glycerinbestimmungsmethoden in der hier erwähnten Art der Durchführung der sog. Reichsmethode gegenüber gestellt werden, so sei es zunächst gestattet, zu schildern, wie diese Methode, deren Wortlaut bereits in der Einleitung dieser Arbeit gegeben ist, im Königlichen bayrischen Untersuchungsamt für Nahrungs- und Genussmittel zu Erlangen zur Ausführung gelangt, da ich mich bei meinen Versuchen streng an dieselbe hielt.

»100 ccm Wein (Süssweine siehe unten) werden in einer Porzellanschale (Dimensionen: Höhe 5 cm, oberer Durchmesser 11—12 cm) zum Syrup eingedampft; derselbe wird mit 1 bis 2 g gereinigtem Seesand und 5 ccm einer 40proc. Kalkmilch (1 ccm = 0,4 Ca $(OH)_2$) versetzt, die Masse gut durchgerührt und fast bis zur Trockne gebracht; der entstandene Brei wird mit einigen Cubikcentimeter 96 Vol.-Proc. Alkohol mit Hilfe eines Glasspatels sorgfältig von der Schalenwandung losgelöst und mit 50 ccm desselben Weingeistes gut verrührt, auf dem kochenden Wasserbade einige Zeit unter stetem Umrühren erwärmt mit der Vorsicht, die Flüssigkeit selbst nicht in's Kochen kommen zu lassen, um durch event. Verspritzen derselben Verluste zu vermeiden; nach Entfernung der Schale vom Wasserbade lässt man die Flüssigkeit sich klären, giesst dieselbe alsdann durch ein kleines, anliegendes Filter in einen Kolben ab und behandelt den kalkigen Rückstand nochmals in derselben Weise; den jetzt in der Schale hinterbleibenden Rückstand erschöpft man zweimal mit je 50 ccm 96 Vol.-Proc. Alkohol in der Kälte wie vorher in der Wärme. Das alkoholische Filtrat befreit man bis auf ca. 10 ccm vom Alkohol, spült die rückständige Flüssigkeit event. mit Hilfe von einigen ccm Alkohol in eine kleine Porzellanschale und verdampft bis zur zähflüssigen Consistenz; der hier bleibende Rückstand wird zunächst mit 8 ccm absolutem Alkohol in ein kleines

verschliessbares Kölbchen übergeführt, noch mit 2 ccm absolutem Alkohol nachgespült und diese alkoholische Lösung nun mit 15 ccm absolutem Aether versetzt; den Aether setzt man in drei Portionen nach jedesmaligem Schütteln und Sichklärenlassen der Flüssigkeit hinzu; nach Zusatz einer geringen Menge Quarzsand lässt man nach öfterem Umschütteln der Flüssigkeit diese sich völlig klären, um sie sodann durch ein kleines Filterchen in ein tarirtes Wägegläschen, dessen Höhe mindestens 6 cm betragen muss, überzuführen. Der Bodensatz im Kölbchen wie auch das Filterchen werden noch einige Male mit einer Alkoholäthermischung (2:3) nachgespült, der Alkoholäther nun vorsichtig bis zur Zähflüssigkeit verdampft, ohne den Aether dabei in's Sieden kommen zu lassen und das schliesslich erhaltene Rohglycerin noch eine Stunde im Trockenschranke bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsiccator wird endlich gewogen.«

Bei Weinen über 5% Extract wird vorher eine Entfernung des grössten Theiles Zucker etc. in der Weise herbeigeführt, dass man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale bis zu dünnem Syrup eindampft; derselbe wird alsdann mit 100—150 ccm absolutem Alkohol (je nach der vorhandenen Zuckermenge) in einen Glaskolben gebracht; hierzu fügt man alsdann auf 1 Theil des angewandten Alkohols 1,5 Theile Aether, schüttelt gut durch und lässt bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit stehen. Die das Glycerin enthaltende klare Aetheralkohollösung wird von dem Bodensatz abgegossen, dieser noch einige Male mit etwas Alkoholäther nachgespült und die so erhaltene Lösung vom Alkoholäther durch Destillation befreit, darauf mit Hilfe von Wasser der Rückstand in eine Porzellanschale gebracht und sodann nach dem vorhin beschriebenen Verfahren behandelt.

Unter diesen genau innegehaltenen Bedingungen wurden einige Versuche mit reinen, wässrigen Glycerinlösungen angestellt, jedoch gelang es auch bei genauesten Arbeiten nicht, das angewandte Glycerin wieder zu finden; die Resultate fielen, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, stets mehrere Prozente zu niedrig aus.

Angewandte Menge Reinglycerin in 100 ccm Wasser	Gefundenes Glycerin	Differenz in % ausgedrückt
0,9240	0,8850	— 4,2
0,9240	0,8465	— 8,4
0,6250	0,5735	— 8,3
0,6250	0,5800	— 7,2
1,5450	1,4020	— 9,03
1,5450	1,3505	— 12,5

Diese schlechten Resultate bestätigen die Erfahrungen anderer Forscher, auf deren Arbeiten hier nur hingewiesen werden soll. Besonders sind es die Arbeiten von Moritz[1]), Couttelenc[2]), Nessler & Barth[3]), Kayser[4]) und Barth[5]).

Eine Glycerinbestimmung nach der Reichsmethode mit einem Wachenheimer Weisswein, dessen Alkoholgehalt 8,45 % betrug, angestellt, ergab folgende Resultate: Von jedem abgeschiedenen Glycerin wurde eine Aschenbestimmung ausgeführt:

1. 0,667 Glycerin, enthaltend 0,029 Asche
2. 0,676 » » 0,029 »
3. 0,640 » » 0,024 »
4. 0,669 » » 0,026 »
5. 0,666 » » 0,026 »

Die Analysen stimmen zwar gut überein, aber der hohe Aschengehalt beweist auch die Unreinheit des gewonnenen Glycerins; in ganz besonders starkem Maasse tritt dieser Uebelstand nun bei Süssweinen und überhaupt extractreichen gegorenen Flüssigkeiten hervor. Haas[6]) hat nachgewiesen, dass man bei Anwendung der Reichsmethode für die Glycerinbestimmung bei Süssweinen oft einen Verlust von 20 bis 30 % hat, wenn man den Zucker nach der vorher beschriebenen Art der Alkohol-

1) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte. 5. 349.
2) Bullet. de la société chimique. 36. 133.
3) Zeitschrift für analyt. Chem. XV. 45 und XXIII. 323.
4) Repert. der anal. Chem. 1884. 56.
5) Pharmac. Centralhalle 1884. 25.
6) Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene. 1889. 8.

Aetherbehandlung abscheidet; einestheils treten bedeutende Verluste an Glycerin ein, andererseits gelangt ein Körper, ausser etwa vorhandenem Zucker, zur Wägung, der ebenfalls gar nicht Glycerin ist, sondern das von Péligot entdeckte Saccharin vorstellt. Die Entstehung dieser Körper wird bekanntlich auf das Zusammenwirken von erhitzter, wässeriger Traubenzuckerlösung mit Aetzkalk zurückgeführt; sie sind in Aether löslich, reduciren aber die Fehling'sche Lösung nicht.

Kayser[1]) fand in einem aus einer 0,5 % Glycerin und 1 % Invertzucker haltenden Lösung, isolirtem Glycerin, einen Zuckergehalt von 32 %.

Auch Kulisch[2]) untersuchte ein aus einem Wein nach der Reichsmethode abgeschiedenes Glycerin auf dessen Verunreinigung und fand in demselben

6,1 % Asche,
0,661 % Stickstoff,
1,42 % Fett.

Dass thatsächlich das aus glycerinhaltigen, wässerigen Zuckerlösungen sowie Weinen abgeschiedene Rohglycerin nur zu ca. 50 % aus wirklichem Glycerin besteht, soll nun in den folgenden Versuchen gezeigt werden; das Glycerin wurde zu dem Zwecke aus zuckerhaltigen Lösungen resp. Weinen isolirt, sodann in Wasser gelöst (es löst sich niemals klar, sondern scheidet stets eine flockige Substanz in Wasser ab), filtrirt und im luftverdünnten Raume nach v. Toerring der Destillation unterworfen, in einem aliquoten Theile wurde sodann einmal nach Diez, das andere Mal nach Planchon der Glyceringehalt bestimmt und auf die gewogene Menge Rohglycerin umgerechnet.

Der Glyceringehalt der zur Mischung verwendeten Lösungen wurde nach Diez bestimmt und die aus mehreren Analysen gewonnene Mittelzahl als maassgebend angenommen; die angeführten Resultate sind die aus je zwei Analysen erhaltene Mittelzahl; die Verlustprocente beziehen sich auf das Resultat der Reichsmethode und des daraus nach Diez erhaltenen.

1) Repert. der anal. Chem. 1882. 129.
2) Landwirtschaftl. Jahrbücher 1886. 421.

Nr.	Zusammensetzung der Flüssigkeit in 100 ccm	Nach der Reichsmethode abgeschiedenes Glycerin	Das nach der Reichsmethode gewonnene Rohglycerin nach Toerring destillirt u. im Destillat das Glycerin bestimmt nach		Verlust in % ausgedrückt
			Diez	Planchon	
1	0,6170 Glycerin ohne Zusatz	0,592	0,5150	0,5001	— 13
2	0,6170 Glycerin und 2,0 Dextrose	0,569	0,3350	0,3484	— 41,6
3	0,6170 Glycerin und 5,0 Dextrose	0,540	0,3105	0,2909	— 42,5
4	0,4370 Glycerin und 10,0 Dextrose	0,322	0,2110	0,2120	— 31,3
5	1,1620 Glycerin und 20,0 Dextrose	0,792	0,5532	0,5570	— 30,2
6	0,5930 Glycerin Kunstweinmischung [siehe unten]	0,481	0,264	0,275	— 45,1
7	Weisser Rheinwein (Analyse siehe unten)	0,757	0,398	0,335	— 47,4
8	Griechischer Sect (Analyse siehe unten)	0,340	0,0745	0,0735	— 78,0

Die Proben 2 und 3 wurden direct nach der Reichsmethode, ohne vorherige Zuckerabscheidung mit Alkohol-Aether, bestimmt; bei 4 und 5 dagegen wurde diese Abscheidung vorgenommen. Der unter 6 genannte Kunstwein enthält in 100 ccm:

Alkohol 10 ccm,
Glycerin 0,6082 (nach Diez und Planchon bestimmt: 0,5930),
Rohrzucker 5,0,
Chlornatrium 0,1,
Phosphors. Natron 0,1,
Weinstein 0,2,
Aepfelsäure 0,01.

Die Analyse des unter 7 genannten Rheinweins hatte ergeben in 100 ccm:

Alkohol 7,40,
Extract 0,21,
Säure 0,600 (auf Weinsäure berechnet),
Asche 0,228,
Polarisation $\pm$ 0.

Der in Nr. 8, bezeichnet als Griechischer Sect, genannte Wein war ein sog. Rosinenwein, dessen Analyse ergeben hatte:

Alkohol 9,75,
Extract 40,36,
Asche 0,290,
Säure 0,742 (auf Weinsäure berechnet),
Polarisation — 14,10° (200 mm lange Röhre).

Dieser Wein wie auch die Mischung 6 wurden ebenfalls als Süsswein behandelt, d. h. vom grössten Theil Zucker durch vorangehende Alkohol-Aether-Behandlung befreit. Nimmt man nun die Methoden von Toerring, combinirt mit denen von Diez oder Planchon, als richtige Resultate gebend an, so beweisen die in obiger Tabelle niedergelegten Zahlen, dass das nach der Reichsmethode zur Wägung gelangende Glycerin im höchsten Grade als ein unreines Glycerin angesprochen werden muss, ferner lehrt die Tabelle, dass diese Unreinheit vor allen Dingen von dem das Glycerin begleitenden Zucker (siehe Nr. 2 und 3, in denen relativ mehr Zucker enthalten war, als in 4 und 5; denn letztere kamen erst nach Abscheidung der Hauptmenge Zucker mit Alkohol-Aether zur eigentlichen Behandlung nach der Reichsmethode), dann aber auch von den im Wein enthaltenen anorganischen Bestandtheilen (Nr. 6) bedingt wird.

Eine wesentliche Verunreinigung liefern endlich, wie Nr. 8 beweist, auch die stickstoffhaltigen, organischen Körper im Wein; hier ist es zum grossen Theil neben Zucker der hohe Gehalt an Extractivstoffen, der die Abscheidung reinen Glycerins hindert.

Wie verhält sich nun die Reichsmethode gegenüber der Glycerinbestimmung nach Toerring-Diez resp. Toerring-Planchon in Anwendung auf wässerige Glycerinlösungen resp. Wein?

Zur Erledigung dieser Frage sei hier zunächst das Verfahren angegeben, welches v. Toerring benützt, um die das Glycerin enthaltende Flüssigkeit für die Destillation vorzubereiten. Vor allen Dingen muss auf eine gänzliche Entfernung des Alkohols aus den betreffenden alkoholischen Flüssigkeiten, für welche die Methode speciell geschaffen ist, gesorgt werden; andernfalls bilden

sich beim späteren Schütteln der Flüssigkeit mit Benzoylchlorid Aethylbenzoate, welche auf die Abscheidung und Erhärtung des Glycerinbenzoates ungünstig einwirken. Man dampft daher vom Bier 50 ccm, vom Wein 15 ccm auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, setzt nach der Abkühlung allmählich ca. 15,0 gebrannten Gyps hinzu und verrührt die Masse zu einem gleichmässigen Pulver, welches sodann im Heberextractionsapparat ca. 6 Stunden mit absolutem Alkohol ausgelaugt wird. Wie v. Toerring angibt, kann man auch statt dessen die auf dem Wasserbade eingeengte Flüssigkeit in zwei Filtrirpapierstreifen von je 50 ccm Länge und 6 ccm Breite (wie bei der Adam'schen Fettbestimmung gebräuchliche) aufnehmen, um diese dann wie vorhin zu extrahiren. Den alkoholischen Auszug versetzt man nun mit 15—28 ccm Wasser und entfernt durch Eindampfen auf dem Wasserbade sämmtlichen Alkohol, die hinterbleibende wässerige Lösung, das Glycerin enthaltend, wird sodann der Destillation unterworfen. Bei Weinen unter 5 % Extractgehalt wendet v. Toerring diese Reinigung nicht mehr an, er sorgt in diesem Falle durch Concentriren der Flüssigkeit nur für die gänzliche Beseitigung des Alkohols.

Für die Oxydation des im Wein etc. enthaltenen Glycerins nach Planchon bediente ich mich ganz desselben Verfahrens, da eine anderweitige Vorbereitung der für diesen Zweck erforderlichen, wässerigen Glycerinlösung nicht bekannt geworden ist; die Methode aber ebenfalls eine von organischen Verunreinigungen völlig freie Glycerinlösung verlangt.

Eine Anzahl nach den drei Methoden in den erwähnten Modificationen mit wässrigen Glycerinlösungen und solchen mit Zucker und sonstigen Weinbestandtheilen versetzten, sowie mit einem Wein selbst angestellter Vergleichsanalysen sei in Tabelle auf S. 28 wiedergegeben.

Wie zu dem daselbst angegebenen Glyceringehalt der zur Mischung verwendeten Glycerinlösungen war auch hier derselbe vorher nach Diez und Planchon gut übereinstimmend festgestellt; die angewandten Lösungen und Mischungen sind dieselben wie vorhin, desgleichen der in Nr. 7 genannte Süsswein;

Nr. 8 wurde ebenfalls als Süsswein behandelt. Dass bei Weinen über 5 % Extractgehalt die von v. Toerring eingeschlagene Reinigung mit Gyps nöthig ist, beweisen die Zahlen in Nr. 6; unterlässt man diese Reinigung, so werden unbedingt zu hohe Resultate erhalten. Die Tabelle lehrt, dass die zur Glycerinbestimmung der combinirten Methoden von v. Toerring-Diez resp. von v. Toerring-Planchon benützten Verfahren genügend genaue Resultate ergeben und der Reichsmethode gegenüber unbedingt den Vorzug verdienen; umsomehr als das nach letzterer Methode gewonnene Glycerin absolut keinen Anspruch auf Reinglycerin machen kann, die Resultate dieser Methode daher im höchsten Grade zweifelhaft erscheinen müssen.

Nr.	Zusammensetzung der Flüssigkeit in 100 ccm	Reichs-methode	Ohne Gypsreinigung		Mit Gypsreinigung	
			Diez	Planchon	Diez	Planchon
1	0,6170 Glycerin ohne Zusatz	0,592	0,6170	0,6170	—	—
2	0,6170 Glycerin und 2,0 Dextrose	0,569	0,6030	0,5835	—	—
3	0,6170 Glycerin und 5,0 Dextrose	0,540	—	—	0,5850	0,460
4	0,437 Glycerin und 10,0 Dextrose	0,322	—	—	0,416	0,405
5	1,162 Glycerin und 20,0 Dextrose	0,792	—	—	0,903	0,927
6	0,593 Glycerin Kunstwein	0,481	0,670	1,270	0,506	0,563
7	Griechischer Sect	0,340	—	—	0,248	0,243
8	Jerusalemer Ausbruch	0,916	—	—	0,7396	0,7137

Aber auch die Vortheile, die diese Methoden gegenüber der umständlichen Reichsmethode, an Zeit und Materialverbrauch gewähren, sind beachtenswerth.

Zum Schlusse wurden noch einige Weine, zum Theil nach Herkunft und Analysen bekannt, nach der Methode von v. Toerring combinirt mit dem Verfahren von Diez, in den in dieser

Arbeit angedeuteten Modificationen, gegenüber der Reichsmethode auf ihren Gehalt an Glycerin untersucht und stellte es sich dabei heraus, dass oftmals nach letzterer Methode ein etwas höherer Gehalt an Glycerin gefunden wird, wie nach dem Verfahren von v. Toerring-Diez dieses der Fall ist; wie auch schon die obenstehende Tabelle bei den Süssweinen 7 und 8 dieses angibt.

Der Grund hierfür ist nach dem Erwähnten ausschliesslich in der ausserordentlich grossen Unreinheit des nach der Reichsmethode zur Wägung gelangenden Glycerins zu suchen, wodurch also oftmals die Fehler der Methode compensirt werden.

Nr. I. Württemberger Rothwein von Neckarsulm.

Der Wein enthielt in 100 ccm:

Alkohol 7,9,
Extract 2,03,
Asche 0,212,
Säure 0,667 (auf Weinsäure berechnet),
SO_3 0,03,
K_2SO_4 0,66.
Polarisation $\pm$ 0.

Die Glycerinbestimmung nach der Reichsmethode ergab:

1. 0,624 Glycerin, 2. 0,640, 3. 0,665,
im Mittel also = 0,643 Glycerin in 100 ccm.

Nach v. Toerring-Dietz enthielten 100 ccm:

1. 0,560 Glycerin, 2. 0,555 Glycerin,
im Mittel also = 0,557 Glycerin.

Nr. II. 1884er Kitzinger Berg (Frankenwein).

Der Wein enthielt in 100 ccm:

Alkohol 7,47,
Extract 2,14,
Asche 0,196,
Säure 0,574 (auf Weinsäure berechnet),
Polarisation $\pm$ 0.

Nach der Reichsmethode abgeschiedenes Glycerin.
In 100 ccm:

1. 0,799 Glycerin enthielt 0,035 Asche,
2. 0,755 » » 0,030 »

Mittelzahl = 0,787 Glycerin.

Methode von v. Toerring-Dietz ergab:

1. 0,654,
2. 0,647,

Mittelzahl = 0,6505 Glycerin.

Nr. III. Pfälzer Weisswein.

Nach der Reichsmethode enthielten 100 ccm:

1. 0,513 Glycerin,
2. 0,475 »

im Mittel 0,494 Glycerin.

Nach von Toerring-Dietz:

1. 0,426 Glycerin,
2. 0,437 »

im Mittel 0,431 Glycerin.

Nr. IV. Vino nostrano, italienischer Rothwein.

Analyse in 100 ccm:

Alkohol 9,86,
Extract 2,74,
Asche 0,298,
SO_3 0,027,
K_2SO_4 pro Liter 0,59,
Gesammtsäure 0,66,
Polarisation $\pm$ 0.

Glycerinbestimmung nach der Reichsmethode.
In 100 ccm Wein waren:

1. 0,610 Glycerin enthaltend 0,039 Asche,
2. 0,587 » » 0,026 »

im Mittel 0,598 Glycerin.

Nach von Toerring-Dietz:

a) Mit Gypsreinigung. In 100 ccm Wein:

1. 0,488 Glycerin, 2. 0,4590 Glycerin.

b) Ohne Reinigung mit Gyps. In 100 ccm Wein:
1. 0,4268 Glycerin, 2. 0,4590 Glycerin.

Die gut übereinstimmenden Resultate unter a und b beweisen von Toerring's Angabe, dass die Gypsbehandlung bei Weinen unter 5 % Extractgehalt überflüssig ist. Der hohe Aschengehalt des gewogenen Glycerins beweist die Unreinheit desselben und erklärt die grössere Ausbeute, als die nach der anderen Methode gewonnene.

Nr. V. Weisswein.

Die Analyse hatte ergeben in 100 ccm:
Alkohol 8,43
Extract 2,0
Asche 0,19
Säure 0,81 (auf Weinsäure berechnet)
Polarisation ± 0

Nach der Reichsmethode enthielten 100 ccm:
1. 0,604 Glycerin
2. 0,668 »
Im Mittel 0,634 »

Nach von Toerring-Diez dagegen:
1. 0,560 Glycerin
2. 0,575 »
Im Mittel 0,567 »

Die Absicht, diese vergleichenden Untersuchungen auf eine grössere Zahl gegorener Flüssigkeiten auszudehnen, konnte leider nicht mehr ausgeführt werden; bei der Wichtigkeit der Glycerinbestimmung für die Beurtheilung gegorener Flüssigkeiten, wäre es wünschenswerth, dass die neue von Toerring'sche Destillationsmethode auf die mannigfaltigsten derartigen Untersuchungsmaterialien angewandt würde und der fehlerhaften, umständlichen sog. Reichsmethode gegenüber gestellt würde.

Nach Abschluss vorliegender Experimentalstudien erschien in der »Zeitschrift für Naturwissenschaften« Bd. 64 eine sehr verdienstvolle Arbeit von Friedrich Schaumann »Bestimmung

von Glycerin im Weine, nebst Notizen über Sächsisch-Thüringische Weine«, welche sich ebenfalls mit kritischen Studien über die Glycerinbestimmungen beschäftigt und folgende Methode der Glycerinbestimmung empfiehlt, deren Wortlaut wir wiedergeben.

»50 ccm Wein werden (zum Zwecke der Entgeistung und Neutralisirung) in einer kugeligen Porzellanschale mit 2 bis 3 g gefälltem, reinem kohlensauren Kalk versetzt und auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren auf etwa $^2/_3$ des angewandten Volumens eingedunstet.

Die so erhaltene Weinextractlösung spült (oder filtrirt) man nun in das Destillirgefäss und wäscht den rückständigen Kalk (oder das Filter) mit Wasser nach, so dass die Flüssigkeit ungefähr ihr ursprüngliches Volumen wieder erhält. Sie wird nun im Luftbade erhitzt, bis Wassertropfen sich im oberen Rohre condensiren, und sobald dies geschieht, leitet man den überhitzten Dampf ein und destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat gewonnen worden sind.«

In diesem Destillate wird das Benedict-Zsigmondy'sche Verfahren zur Glycerinbestimmung benutzt und zwar in folgender Durchführung:

»Diese Flüssigkeit wurde mit 10 bis 12 g Aetzkali (welches oxalsäurefrei befunden war) versetzt und nach erfolgter Lösung und Abkühlung mit soviel Permanganatlösung vermischt, bis bleibend rothviolette Färbung einen Ueberschuss des Oxydationsmittels anzeigte.

Dann erhitzte ich das Gemisch auf einer Asbestpappe langsam zum Kochen, erhielt es etwa eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur und behandelte es dann noch heiss mit SO_2 Gas, bis nicht nur die Lösung entfärbt, sondern auch der schlammige Manganniederschlag vollständig aufgelöst war.

Die Behandlung mit SO_2 nahm ich einfach so vor, dass dieses Reductionsmittel in Gasform eingeleitet wurde, zu welchem Zwecke ich es nach Thiele[1]) unter Benutzung von dessen Apparat aus technischem Natriumsulfit und concentrirter Schwefelsäure entwickelte.

1) Liebig's Annalen der Chemie. 253. 243.

Aus einem Kugeltrichter fliesst concentrirte Schwefelsäure in eine Woulff'sche Flasche, die eine Lösung von dischwefligsaurem Natrium enthält. Das entwickelte Gas passirt eine Waschflasche und wird dann direct in die zu entfärbende Flüssigkeit geleitet.

Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden war, wurde dieselbe mit Essigsäure versetzt und so lange erhitzt, bis jeglicher Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war; hierauf ist besonders Werth zu legen, da die schweflige Säure lösend auf das Calciumoxalat einwirkt. Die noch heisse Lösung wurde dann mit Chlorcalcium gefällt. Den entstandenen Niederschlag, der ausser Calciumoxalat stets viel Gyps enthielt, sammelte ich auf einem Asbestfilter und wusch ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht mehr reducirte.

Schliesslich wurde der Niederschlag sammt dem Asbest in eine Schale hineingespült und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei Kochhitze mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, welche auf Normaloxalsäure eingestellt war.«

Ein Molekül Glycerin entspricht einem Molekül Oxalsäure.

Auf den weitern Inhalt, der viel Beachtenswerthes einschliesst, sei hiemit hingewiesen.

Das Gesammtergebnis der vorliegenden Arbeit lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Die Glycerinbestimmung in gegorenen Flüssigkeiten, besonders im Süsswein, nach der sog. Reichsmethode ist eine höchst ungenaue, da das zur Wägung gelangende Glycerin nur etwa zu 50% aus wirklichem Glycerin besteht.

II. Als die für diesen Zweck zur Zeit geeignetste Bestimmung darf die von Toerring vorgeschlagene Methode der Destillation der glycerinhaltigen, wässrigen Flüssigkeit im luftverdünnten Raume und nachherigen Abscheidung des Glycerins als dreifacher Benzoesäure-Glycerinester, in welchem sodann, wie in dieser Arbeit dargelegt, der Glyceringehalt am besten durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Normal-Kalilauge bestimmt wird, bezeichnet werden.

III. Die von Planchon angegebene Oxydationsmethode, in der in dieser Arbeit erwähnten Modification des Apparates, verdient für die Glycerinbestimmung von Handelsglycerinen und möglichst von organischen Verunreinigungen freien Glycerinlösungen, wegen ihrer schnellen und leichten Ausführbarkeit den Vorzug vor anderen Methoden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir bereitwilligst gewährte Unterstützung und Theilnahme auszusprechen.